

PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 306/69.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C23</u>
SUBCLASE <u>C</u>

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FOSFATACION DE METALES.

---

*Solicitante:* SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa,  
residente en 40 & 42, Rue Chancer Milly, 92  
CLICHY, Francia.

---

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la fosfatación de metales, principalmente de hierro y de acero, que utilizan soluciones a base de fosfato de cinc aceleradas por un peróxido.

5.

En la realización de capas de fosfato, es usual





- a 70°C, con una solución que contiene de 1 a 6 g/l de cinc, de 2 a 15 g/l de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de 0,01 a 0,2 g/l de peróxido calculado en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al menos 1 g/l y de preferencia de 1 a 10 g/l de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aniones X, representando X un anión NO<sub>3</sub> y/o un anión excepto fosfato de un ácido que sea al menos tan fuerte como la primera acidez del ácido fosfórico, la cantidad X es la necesaria para establecer, entre B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, una relación de peso comprendida entre 0,08 y 0,20.
5. Otra característica muy importante del procedimiento según la invención reside en que se mantiene la solución de tratamiento anterior en una gama eficaz añadiendo cinc, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, X y perborato sódico, la relación en peso Zn:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: perborato sódico (calculada en NaBO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) es de (0,40 a 0,60): 1:(0,4 a 2,5), y añadiendo X en forma de HX en cantidad tal que la relación en peso entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total en el conjunto de la composición de complemento (con la excepción del perborato sódico) este comprendida entre 0,35 y 0,65.
10. Como aniones X de un ácido al menos tan fuerte como la primera acidez del ácido fosforico - con excepción del fosfato -, se puede utilizar por ejemplo los aniones sulfato o cloruro. Sin embargo, se utiliza preferentemente el nitrato. Los otros aniones X se utilizan en cantidades químicamente equivalentes a NO<sub>3</sub>.
15. Para el éxito del procedimiento según la invención, la relación de peso entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total en la solución de fosfatación y la composición de suplemento es particularmente importante. En el baño, la relación de peso entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total está preferentemente comprendida entre 0,12 y 0,16.
20. Se puede determinar el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre valorando una
- 25.
- 30.



muestra del baño con NaOH 0,1N hasta viraje del amarillo de dimetilo, 1 ml de NaOH 0,1N corresponde a 7,1 mg de  $P_2O_5$  libre. El contenido en  $P_2O_5$  total de la muestra del baño puede ser por ejemplo determinada por los métodos de precipitación conocidos. Además, el contenido en  $P_2O_5$  total está indicado por el consumo de NaOH 0,1N para la neutralización de una muestra del baño desde que el pH viere del amarillo de dimetilo hasta el pH de viraje de la fenolftaleína. Para evitar precipitaciones que perjudiquen la valoración, se añada previamente a la muestra una solución concentrada de oxalato de potasio que se ha hecho a su vez alcalina a la fenolftaleína. 1 ml de NaOH 0,1N corresponde a 7,1 mg de  $P_2O_5$  total.

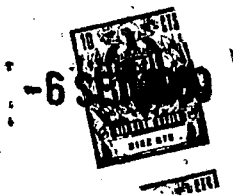
En la preparación de la solución de fosfato de cinc utilizada según la invención se puede introducir el peróxido en el baño bajo una forma cualquiera, por ejemplo en forma de  $H_2O_2$ , de perborato sódico, de perfosfato sódico. Pero en el complemento según la invención, la adición de peróxidos se hace en forma de perborato sódico ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ ) o de una mezcla químicamente equivalente de borato de metal alcalino y de  $H_2O_2$ .

Para preparar y reactivar los baños, se utilizan preferentemente concentrados acuosos que contienen Zn,  $P_2O_5$  y X en la proporción deseada.

Para mantener la proporción de  $B_2O_3$  en la gama según la invención, basta normalmente reactivar con perborato sódico. Cuando se preparan las soluciones, basta generalmente añadir otro constituyente borado, por ejemplo de ácido bórico o el borato sódico, para establecer la concentración deseada de  $B_2O_3$ .



- Los baños de fosfatación que convienen en la práctica del procedimiento según la invención pueden contener como otros constituyentes de los cationes dotados de una acción de aceleración como el níquel, el cobre, el cobalto, etc.
5. Además del cinc, se pueden utilizar como cationes formadores de capa, otros cationes que influncian la estructura de la capa, por ejemplo cationes alcalino-terreos. Con el mismo fin, se puede igualmente utilizar por ejemplo ácidos orgánicos tales como ácidos hidroxicarboxílicos o ésteres fosfatos ácidos de polialcoholes, o fosfatos condensados.
10. Para aumentar la actividad de la solución, sobre todo para el tratamiento de metales no ferrosos, se pueden añadir activadores conocidos tales como fluoruros simples y/o complejos. Las soluciones igualmente pueden contener agentes huncetantes.
15. Las soluciones de fosfatación utilizadas en el procedimiento según la invención pueden ponerse en contacto de cualquier forma con las superficies metálicas, por ejemplo por inmersión, por rociado, por pulverización, por aplicación con rodillo etc. Pero preferentemente se aplican las soluciones por pulverización. En la gama de 50 a 70°C, tiempos de pulverización de aproximadamente treinta segundos a cuarenta minutos son generalmente suficientes para constituir revestimientos deseados.
20. Los revestimientos obtenidos por el procedimiento según la invención son de grano fino, duros y particularmente resistentos al desgaste. Su densidad es de aproximadamente 1 a 3 g/m<sup>2</sup>. Los revestimientos han aparecido particularmente ventajosos cuando se debe después aplicar una pintura electrotática por inmersión. Se ha observado una enorme resistencia a la corrosión de las piezas pintadas y una buena adheren-
- 25.
- 30.



5. cia de la pintura. Naturalmente los revestimientos convienen también para el pretratamiento antes de aplicar una pintura normal y como capa primaria para revestimientos de caucho y de materia sintética. Pueden igualmente servir para facilitar el conformado en frío. Pero el procedimiento de la invención conviene particularmente cuando la pintura aplicada después debe responder a condiciones particularmente estrictas, como por ejemplo en las carrocerías de automóvil, refrigeradores y otras piezas sometidas a una fuerte corrosión.
10. Además, el procedimiento según la invención ofrece la gran ventaja de suprimir las perturbaciones que se producen por ejemplo en el procedimiento acelerado con nitrato y nitrito, ampliamente aplicado en la práctica. Estas perturbaciones residen por ejemplo en el hecho de que cuando la instalación de fosfatación se detiene, las piezas en contacto con gases nitrosos están muy sujetas a la herrumbre. Otro inconveniente está constituido por los gases tóxicos para el personal. Estos inconvenientes no se producen en el procedimiento según la invención.
15. Los ejemplos siguientes ilustran la invención.
20. EJEMPLO 1
25. Se sumergen durante cuatro minutos carrocerías de automóviles de acero y se pulverizan a 60°C con un detergente alcalino acuoso que contenga 3 g/l de borax, 0,2 g/l de ortofosfato de titanio, 0,5 g/l de fosfato disódico, 0,3 g/l de agente humectante no ionógeno y rociando después por pulverización agua fría. Después se fosfatan las carrocerías por pulverización durante tres minutos y medio a una temperatura de 58°C con una solución preparada como sigue:
- 30.



- 25,5 g/l de un concentrado que contiene 12,5% en peso de Zn, 27,2% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 10,5% en peso de NO<sub>3</sub>, estando formado a resto por agua,
- 0,18 g/l de NaBO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O
- 5,6 g/l de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.

La solución presenta la composición siguiente:

	Zn	3,2 g/l
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,0 g/l
	peróxido (calculado como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,04 g/l
10.	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1 g/l
	NO <sub>3</sub>	2,7 g/l
	Na	0,68 g/l
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libre	1,00 g/l
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	7,00 g/l
15.	índice de ácido	0,14

A continuación de la fosfatación, se rocian en primer lugar las carrocerías con agua fría, después con agua caliente que contenga 0,05% de CrO<sub>3</sub>. Se rocian entonces las carrocerías con agua enteramente desmineralizada y se las seca. Las superficies se revisten con una capa de fosfato coherente, con cristales finos, adherentes, que tiene un peso de aproximadamente 1,8 g/m<sup>2</sup>. La capa resiste particularmente bien al desgaste. Las carrocerías así tratadas pueden pintarse electrostáticamente por inmersión de forma satisfactoria.

Para mantener la eficacia del baño de fosfatación, se le reactiva hasta un contenido constante en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por medio de un concentrado que comprende 12,5% en peso de Zn, 27,2% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10,5% en peso de NO<sub>3</sub>, siendo el resto agua. La relación en peso entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total es de 0,47. Además, se reactiva el baño por medio de NaBO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O hasta



un contenido constante en  $H_2O_2$ , lo que corresponde a una relación en peso  $Zn:P_2O_5:NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$  de 0,46:1:1,1. Incluso tras un caudal de mas de 100 m<sup>2</sup> de superficie de acero por litro de baño de fosfatación, se obtienen revestimientos de calidad constante, exentos de lodo.

5.

EJEMPLO 2

En una instalación de pulverización continúa, se tratan en primer lugar pequeñas piezas de acero (por ejemplo accesorios de carrocerías, capots, aletas, piezas de recambio, etc) con un detergente de la composición indicada en el ejemplo 1 (dos minutos a 60°C). Después, se rocian una vez las piezas con agua fría. Después se opera la fosfatación por pulverización a 62°C con una duración de dos minutos utilizando una solución preparada como sigue:

10.

15.

- 22 g/l de un concentrado que contiene 12,4% en peso de Zn, 27,1% en peso de  $P_2O_5$  y 12,9% en peso de  $NO_3$ , siendo el resto agua,
- 0,225 g/l de  $NaBO_2.H_2O_2.H_2O$ ,
- 6,2 g/l de  $Na_2B_4O_7.10H_2O$ .

20.

La solución presenta la composición siguiente:

25.

Zn	2,73 g/l
$P_2O_5$	6,00 g/l
peróxido (calculado en $H_2O_2$ )	0,05 g/l
$B_2O_3$	2,33 g/l
Na	0,78 g/l
$NO_3$	2,83 g/l

índice de sosa (ml de NaOH 0, 1N hasta viraje de la fenolftaleína; muestra de 10 ml de baño):13

30.

$P_2O_5$ libre	0,9 g/l
$P_2O_5$ total	6,00 g/l
Índice de ácido	0,15



Se rocian las piezas como en el ejemplo 1, después, aún húmedas, se las introduce en la cuba de pintura y se las pinta por un procedimiento electrostático por inmersión. Se recuece después la pintura. Se rayan las piezas pintadas y se las somete al ensayo de niebla salina según la norma ASTM B 117-64. Tras un tiempo de ensayo de 168 horas, se observan trazas de herrumbre inferiores a 1 mm en los alrededores de la raya. Con fines de comparación, se someten a la misma prueba piezas fosfatadas por un procedimiento usual acelerado con nitrato y con nitrito, pero tratadas por otra parte de la misma forma. Al cabo de 168 horas de ensayo, se encuentra en los alrededores de la raya una marca de herrumbre de 3 a 4 mm:

Se reactiva el baño de fosfatación en continuo añadiendo por medio de bombas dosificadoras un concentrado de la composición siguiente:

Zn	12,4% en peso
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,1% en peso
NO <sub>3</sub>	12,9% en peso

Además se reactiva hasta un contenido constante en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por medio de perborato sódico sólido, siendo la relación en peso entre el concentrado de suplemento y el complemento de perborato sódico de 4:1. La relación en peso Zn:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:NaBO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O es de 0,46:1:0,92. La relación en peso entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total en el suplemento global (con la excepción del perborato sódico) es de 0,55:1.

Consumo: 18,0 g/m<sup>2</sup> de concentrado de fosfato y 4,5 g/m<sup>2</sup> de NaBO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O.

Peso de la capa: 1,4 a 1,6 g/m<sup>2</sup>.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania n2 P 17 96 218.4 de 23 de septiembre de 1968, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la fosfatación de metales; caracterizándose por lo siguiente:

5. 15. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la fosfatación de metales, principalmente de hierro y acero, utilizando soluciones a base de fosfato de cinc aceleradas por un peróxido, caracterizado porque se ponen las superficies en contacto, a una temperatura de 40 a 70°C, con una solución que contiene de 1 a 6 g/l de cinc, de 2 a 15 g/l de  $P_2O_5$ , de 0,01 a 0,2 g/l de peróxido calculado como  $H_2O_2$ , al menos 1 g/l y de preferencia de 1 a 10 g/l de  $B_2O_3$  y aniones X en cantidad deseada para establecer entre  $P_2O_5$  libre y  $P_2O_5$  total una relación en peso comprendida entre 0,08 y 0,20, de preferencia entre 0,12 y 0,16 y se mantiene esta solución en la gama eficaz añadiendo cinc,  $P_2O_5$ , X y perborato sódico con una relación en peso Zn:  $P_2O_5$ : Perborato sódico, calculado como  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$  que es de (0,40 a 0,60):1: (0,4 a 2,5) y añadiendo X en forma de HX en cantidad tal que la relación en peso entre  $P_2O_5$  libre y  $P_2O_5$  total en el conjunto de la composición de sulemento, con la excepción del perborato sódico, esté comprendida entre
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.



0,35 y 0,65, designando  $\text{X NO}_3$  y/o un anión -excepto fosfato- de un ácido que es al menos tan fuerte como la primera acidez del ácido fosforico calculado en cantidad equivalente a  $\text{NO}_3$ .

5. 2ª.- Procedimiento para la fosfatación de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

¡ -6/ SET. 1969 !

SOCIETE CONTINENTALE PARKER

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
por Firmado: F. Hernández Ruiz